

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/002721 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29C 67/00, C08F 222/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006858

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2003 (27.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 124.1 28. Juni 2002 (28.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): POLYMATERIALS AG [DE/DE]; Innovapark 20,
87600 Kaufbeuren (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIESE, Hinrich
[DE/DE]; Sandmannweg 2, 87600 Kaufbeuren (DE).
MAIER, Gerhard [DE/DE]; Ingolstädter Strasse 1,
80807 München (DE).

(74) Anwalt: ADAM, Holger; Kraus & Wesiert,
Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMBINATION OF A MATERIAL AND A BATH FLUID FOR USING IN RAPID PROTOTYPING METHODS

(54) Bezeichnung: KOMBINATION AUS BAUMATERIAL UND BADFLÜSSIGKEIT ZUR VERWENDUNG IN RAPID-PRO-
TOTYPING-VERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to combinations of a material and a bath fluid for a method for directly printing visual-aid models or components, especially for using in the office or at home. The invention also relates to the polymers obtained from the reaction of the material and the bath fluid, and the components or models produced from the inventive combinations. The use of the inventive combinations in rapid prototyping methods enables the production of components with varying mechanical properties. Coloured components can be obtained by adding dyes. The components consisting of the inventive materials have mechanical properties and thermostability and are produced with precision, thus rendering them suitable as visual-aid models and discussion models for design, architectural, constructional and other blueprints. The surface quality, the rigidity and the hardness of the components can be improved by post-treatment.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationen aus einem Baumaterial und einer Badflüssigkeit für Verfahren zum direkten Ausdrucken von Anschauungsmodellen bzw. Bauteilen, insbesondere für die Anwendung im Büro- oder Privathaushalt-Bereich ("Office-Bereich"). Die Erfindung betrifft des Weiteren die aus der Reaktion des Baumaterials und der Badflüssigkeit erhaltenen Polymere sowie die aus den erfindungsgemäßen Kombinationen hergestellten Bauteile bzw. Modelle. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen in Rapid-Prototyping-Verfahren erlaubt die Herstellung von Bauteilen mit variierenden mechanischen Eigenschaften. Durch die Zugabe von Farben können farbige Bauteile erhalten werden. Die Bauteile aus den erfindungsgemäßen Baumaterialien weisen mechanische Eigenschaften, eine Wärmeformbeständigkeit und eine Detailgenauigkeit auf, durch die sie als Anschauungs- und Diskussionsmodelle für Design-, Architektur-, Konstruktions- und andere Entwürfe geeignet sind. Durch Nachbehandlung können die Oberflächengüte sowie die Steifigkeit und Härte der Bauteile verbessert werden.

WO 2004/002721 A1

Kombination aus Baumaterial und Badflüssigkeit zur Verwendung in Rapid-Prototyping-Verfahren

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationen aus einem Baumaterial und einer Badflüssigkeit für Verfahren zum direkten Ausdrucken von Anschauungsmodellen bzw. Bauteilen, insbesondere für die Anwendung im Büro- oder Privathaushalt-Bereich („Office-Bereich“). Die Erfindung betrifft des Weiteren die aus der Reaktion des Baumaterials und der Badflüssigkeit erhaltenen Polymere sowie die aus den erfindungsgemäßen Kombinationen hergestellten Bauteile bzw. Modelle. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen in Rapid-Prototyping-Verfahren erlaubt die Herstellung von Bauteilen mit variierenden mechanischen Eigenschaften. Durch die Zugabe von Farben können farbige Bauteile erhalten werden. Die Bauteile aus den erfindungsgemäßen Baumaterialien weisen mechanische Eigenschaften, eine Wärmeformbeständigkeit und eine Detailgenauigkeit auf, durch die sie als Anschauungs- und Diskussionsmodelle für Design-, Architektur-, Konstruktions- und andere Entwürfe geeignet sind. Durch Nachbehandlung können die Oberflächengüte sowie die Steifigkeit und Härte der Bauteile verbessert werden.

- 20 Verschiedene Verfahren zur Herstellung von beliebig geformten dreidimensionalen Körpern auf Basis von Computerdateien (z. B. CAD) beispielsweise als Diskussions-, Anschauungs-, Design- oder Funktionsmodell sind unter der Bezeichnung "rapid prototyping" bekannt. Bei den meisten dieser Verfahren werden die dreidimensionalen Objekte schichtweise aufgebaut.

- 25 Von besonderer Bedeutung sind hier die Folgenden:

- Stereolithographie (SLA) (Photopolymere werden durch Bestrahlen mit einem geeigneten Laser ausgehärtet): Man erhält Bauteile in guter Auflösung und mit mechanischen Eigenschaften, die mit denen technischer Kunststoffe vergleichbar sind. Nachteilig sind Kosten des Verfahrens (Laser) sowie die Gefahrenquellen, die in den toxischen Edukten und der Anwendung des Lasers liegen.
- selektives Lasersintern (SLS) (Metalle, Kunststoffe oder Keramik; im Fall von Kunststoffen wird Pulver mittels eines Lasers schichtweise verschmolzen): Die Bauteile erreichen mit besonders geeigneten Materialien nahezu die gleiche Festigkeit wie Spritzgussteile aus dem gleichen Material. Allerdings erfordert die Handhabung des Pulvers (typische Teilchengrößen 20-50µm) erheblichen Aufwand um die Kontamination der Umgebung mit dem Pulver zu vermeiden.
- 3-D-Drucken (3DP) (Pulver werden mit flüssigen Bindern zu dreidimensionalen Körpern

verbunden). Das Verfahren ist schnell, führt aber zu Bauteilen mit mäßiger Auflösung und oft unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften. Diese können jedoch gegebenenfalls durch einen nachgeschalteten Schritt verbessert werden.

- Fused Deposition Molding (FDM) (Schmelzen von Wachsen oder niedrigschmelzenden Thermoplasten werden strang- oder tropfenweise zu den gewünschten Formkörpern deponiert und verfestigen sich dann). Es können beispielsweise Thermoplaste (z.B. Polyamid oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere) eingesetzt werden. Allerdings ist die Auflösung bzw. Detailgenauigkeit gering.

- 10 Ein neues Verfahren, das mit einem relativ einfachen Aufbau auskommt und daher auch für Anwendungen im Büro- oder Privathaushalt-Bereich geeignet ist und keine besondere Ausbildung der Benutzer erfordert, wird in der WO 01/26885, die die Priorität der DE 199 48 591 A1 in Anspruch nimmt, beschrieben. Es beruht auf der Anwendung eines niederviskosen, flüssigen Baumaterials, das mittels Drop-on-Demand-Technik (vergleichbar einem Tinten-
- 15 strahldrucker) computergesteuert an bestimmten Positionen auf einer Bauunterlage deponiert wird und sich dabei durch einen physikalischen oder chemischen Prozeß verfestigt. Durch schichtweise Deposition des Baumaterials wird Schritt für Schritt ein beliebig geformter dreidimensionaler Körper aufgebaut. Die Bauunterlage befindet sich dabei in einem Bad, wobei die Badflüssigkeit die Aufgabe hat, die nicht durch das Baumaterial gefüllten Bereiche
- 20 zu füllen und als Stützmaterial beim Aufbau von überhängenden Strukturen zu dienen.

Geeignete Materialien werden in der WO 01/26885 nicht näher beschrieben. Es wird lediglich erwähnt, dass thermoplastische oder wachsartige Materialien mit einer Viskosität von nicht mehr als 20 mPa·s bei einer Temperatur von nicht mehr als 130°C eingesetzt werden

25 können, die bei der Deposition abkühlen und daher fest werden. Außerdem wird erwähnt, dass die Verfestigung auch durch chemische Reaktion durch den Kontakt mit einem Inhaltsstoff der Badflüssigkeit oder durch thermisch ausgelöste Vernetzung hervorgerufen werden kann.

- 30 Baumaterialien wie z.B. die in der WO 01/26885 erwähnten Wachse, die sich allein durch Abkühlen von der Verarbeitungstemperatur (nach der in der WO 01/26885 beschriebenen Methode maximal 130°C) auf Raumtemperatur verfestigen und trotzdem die geforderte sehr geringe Viskosität für die Verarbeitung aufweisen, besitzen eine zu geringe Wärmeformbeständigkeit. Sie beginnen bereits bei Temperaturen wenig über Raumtemperatur zu erweichen, so dass sie nicht für Modelle, die angefasst werden sollen, dienen können. Außerdem
- 35 können mit diesen Materialien keine Funktionsmodelle hergestellt werden, da die mechanischen Eigenschaften unzureichend sind.

Aus den Beschreibungen in der WO 01/26885 geht nicht hervor, wie geeignete Baumaterialien zusammengesetzt sein sollen, die die Anforderung der niedrigen Viskosität bei der Verarbeitungstemperatur erfüllen, durch eine chemische Reaktion oder durch thermische Vernetzung verfestigt werden können, und dann eine hinreichende Wärmeformbeständigkeit sowie gute mechanische Eigenschaften besitzen.

Der erfolgreiche Einsatz des in der WO 01/26885 beschriebenen Verfahrens stellt sehr hohe Anforderungen an Baumaterial, Bad und die Kombination daraus. Funktionierende Systeme dieser Art sind nicht bekannt. Die Anforderungen an solche Systeme sind folgende: Die Verfestigung muß ausreichend schnell ablaufen, um eine genügend gute Auflösung der erzeugten Strukturen zu erreichen, da ein Verfließen des Baumaterials aufgrund zu langsamer Härtung die Auflösung verringert. Gleichzeitig muß aber die Härtung langsam genug erfolgen, um ein Aneinanderhaften oder Verkleben der Tropfen untereinander sowie zwischen aufeinanderfolgenden Schichten zu gewährleisten. Außerdem muß sichergestellt sein, dass sich das Baumaterial erst beim Kontakt mit der Badflüssigkeit verfestigt, nicht bereits in den Austrittsöffnungen der Depositionsvorrichtung oder in Vorratsgefäßen. Für die Anwendung im Büro- oder Privatbereich mit Bedienung durch nicht geschulte Personen ist zudem erforderlich, dass die Komponenten, insbesondere die Badflüssigkeit, nicht toxisch sind und die Entsorgung der Badflüssigkeit durch die normale Kanalisation ohne weitere Vorkehrungen möglich ist. Dies schließt beispielsweise den Einsatz der meisten bekannten, technisch genutzten Monomere und Initiatoren zur Polymerbildung oder Vernetzung als Bestandteile der Badflüssigkeit praktisch aus. Die Anforderung an die mechanische Festigkeit der erzeugten dreidimensionalen Teile lässt Materialien, die nach der Verfestigung pulverförmige, kristalline Produkte ergeben (z.B. Lösungen von niedermolekularen oder polymeren Substanzen, die beim Kontakt mit der Badflüssigkeit ausgefällt werden), ebenfalls ausscheiden. Wachstartige Materialien weisen in den meisten Fällen eine zu geringe Wärmeformbeständigkeit auf. Es ist zwar möglich, mit dem in der WO 01/26885 beschriebenen Verfahren mit bestimmten Wachsen dreidimensionale Formteile herzustellen, jedoch beginnen diese bereits bei Kontakt mit der Hand durch die Körpertemperatur zu erweichen.

Daher besteht bei der Anwendung des in der WO 01/26885 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von dreidimensionalen Bauteilen das Problem, dass gegenwärtig keine geeigneten Baumaterialien und Badflüssigkeiten bekannt sind, die Bauteile mit hinreichend hoher Wärmeformbeständigkeit und mechanischer Stabilität ergeben.

Auch in der WO 01/78968 wird der Aufbau fester oder halbfester Körper durch schichtweises

Aufbringen von Tropfen oder Strängen auf eine in einer Badflüssigkeit befindliche Unterlage beschrieben. Für das dort beschriebene Verfahren ist jedoch erforderlich, dass sich die Austrittsöffnung der Dosiervorrichtung unterhalb der Oberfläche der Badflüssigkeit befindet. Die dort beschriebenen Materialien (u.a. bei Raumtemperatur flüssige Oligomere oder Polymere, Schmelzen von Oligomeren oder Polymeren, reaktive Oligomere oder Polymere, Gele, Pasten) weisen entweder eine zu hohe Viskosität für die Dosierung z.B. mit einem einfachen Tintenstrahldruckkopf auf, oder es gelten ähnliche Einschränkungen wie für die WO 01/26885, nämlich dass auch in der WO 01/78968 keine Hinweise darauf enthalten sind, wie zu verhindern ist, dass ein reaktives Material beim Eindosieren in die Badflüssigkeit sofort erhärtet und damit die Dosiervorrichtung verstopft. Insbesondere bei der Anwendung eines Baumaterials, das im wesentlichen aus einem flüssigen Monomer besteht, in Kombination mit einer wässrigen Badflüssigkeit, ergibt sich das Problem, dass bei Anwendung des in WO 01/78968 beschriebenen Verfahrens mit einer Dosiervorrichtung, deren Öffnung unterhalb der Badoberfläche liegt, nicht zu verhindern ist, dass das flüssige Monomer nach der Dosierung im Bad beliebig verfließt. Zudem können mit Wasser als Badflüssigkeit nur sehr wenige Monomere verarbeitet werden, da deren Dichte größer als 1g/cm^3 sein muss, um zu verhindern, dass das flüssige Monomer aufschwimmt. Diese Probleme können nur gelöst werden, wenn das flüssige Monomer sehr schnell polymerisiert, woraus sich aber das Problem ergibt, dass es auch bereits in der Austrittsöffnung der Dosiervorrichtung polymerisiert und diese verstopft. Die in WO 01/78968 beschriebene Anwendung von retardierenden Substanzen (Ansprüche 21-23 in WO 01/78968) ist in diesem Zusammenhang kontraproduktiv. Daher können die in WO 01/78968 beschriebenen Materialien nicht für das in WO 01/26885 beschriebene Verfahren eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung geeigneter niederviskoser Baumaterialien und Badzusammensetzungen zur Herstellung von dreidimensionalen Modellen oder Bauteilen mittels eines Verfahrens, vorzugsweise des in der WO 01/26885 beschriebenen Verfahrens, bei dem das Baumaterial computergesteuert schichtweise auf einer Unterlage an bestimmten Stellen in Form einzelner Tropfen deponiert und dort in Gegenwart einer Badflüssigkeit chemisch verfestigt wird, wobei sich die Austrittsöffnung der Dosiervorrichtung oberhalb der Oberfläche der Badflüssigkeit befindet, um ein Verkleben der Austrittsöffnungen zu verhindern.

Die Baumaterialien und Badzusammensetzungen sollen kostengünstig sein und keine toxischen Verbindungen enthalten. Auch sollen sie leicht handhabbar sein, um eine Anwendung im Büro- oder Privathaushalt-Bereich (Office-Bereich) durch einen Benutzer ohne besondere Ausbildung zu ermöglichen.

Das ausgehärtete Baumaterial, d.h. die erhaltenen dreidimensionalen Modelle sollen eine gute Wärmeformbeständigkeit und weitere günstige mechanische und andere physikalische Eigenschaften aufweisen, so dass Modelle zum Anfassen oder auch Funktionsmodelle erhalten werden können. Schließlich sollen die erhaltenen dreidimensionalen Modelle eine gute Detailgenauigkeit aufweisen. In bestimmten Ausführungsformen sollen die Bauteile auch als Zellträger (Scaffold) für Geweberegeneration (Tissue Engineering) geeignet sein.

Die Aufgabenstellung kann im Prinzip dadurch gelöst werden, dass eine Kombination von Baumaterial und Badflüssigkeit verwendet wird, wobei das Baumaterial („Tinte“) dünnflüssige, niedermolekulare Verbindungen enthält, die in der Lage sind, beim Kontakt mit der Badflüssigkeit schnell Polymere mit hinreichenden mechanischen Eigenschaften aufzubauen. Dies kann entweder geschehen, indem ein oder mehrere in dem Baumaterial enthaltene Monomere beim Kontakt mit der Badflüssigkeit polymerisieren, oder indem ein oder mehrere im Baumaterial enthaltene niederviskose multifunktionelle Verbindungen durch Reaktion mit in der Badflüssigkeit enthaltenen oligomeren oder polymeren Verbindungen ein verzweigtes oder vernetztes Polymer aufbauen.

Dabei erfolgt die Deposition des Baumaterials („Tinte“) mittels einer geeigneten Dosier-
vorrichtung, z.B. eines Tintenstrahldruckkopfs, tropfenweise in die Badflüssigkeit, und zwar in Schichten entsprechend aufeinanderfolgenden Querschnitten des gewünschten Bauteils. Dabei wird die erste Schicht auf eine Bauplattform oder eine andere geeignete Unterlage abgeschieden. Die folgenden Schichten können dann jeweils auf die vorhergehenden Schichten oder die Badoberfläche aufgebracht werden, je nach Erfordernissen der Form des gewünschten Bauteils. Durch die Abfolge genügend vieler Schichten wird ein dreidimensionales Bauteil erhalten.

Die Tropfen werden mittels eines Dosiersystems erzeugt, welches in der Lage ist, einzelne Tropfen oder Ströme von Tropfen mit einem Durchmesser im Bereich von 20-200µm, vorzugsweise 50-90µm, zu erzeugen und diese Tropfen an einer vorbestimmbaren Position zu deponieren, beispielsweise nach dem Prinzip des Tintenstrahldruckkopfs. Das Baumaterial muss in dem Zustand, in dem es verarbeitet wird, vorzugsweise eine Viskosität <200mPa·s, besonders bevorzugt <30 mPa·s, sowie eine im Verhältnis zur Badflüssigkeit geeignete Oberflächenspannung zur genauen Dosierung aufweisen und nach der Deposition schnell polymerisieren, wobei eine gute Verbindung der Tropfen untereinander sowie zu dem Baumaterial der vorherigen Schicht erzielt werden muss. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass

das Baumaterial nicht vorzeitig im Vorratsbehälter, in der Dosiervorrichtung und den zugehörigen Verbindungen sowie in der Düse oder sonstigen Austrittsöffnung erstarrt.

5 Dies kann im Fall der monomerbasierenden Baumaterialien z.B. erreicht werden, indem die Badflüssigkeit einen Initiator oder Katalysator enthält, der die Polymerisation des Monomers bzw. der Monomermischung im Baumaterialtropfen auslöst. Alternativ kann das Baumaterial selbst den Initiator oder Katalysator und zusätzlich dazu einen Inhibitor oder Stabilisator enthalten, wobei der Inhibitor oder Stabilisator so ausgewählt wird, dass er durch eine im Bad enthaltene Verbindung deaktiviert werden kann. Weiterhin kann das Initiator- oder Katalysatorsystem auch aus mehreren Komponenten bestehen, von denen eine oder mehrere im Bad, die anderen im Baumaterial enthalten sind. Die Polymerisation wird dann erst beim Kontakt zwischen Baumaterial und Bad ausgelöst, wenn alle Komponenten zusammenkommen. Im Fall der vernetzerbasierten Baumaterialien kann ein definierter Reaktionsbeginn zudem dadurch sichergestellt werden, dass die multifunktionellen Verbindungen im Baumaterial so ausgewählt werden, dass sie nur mit den multifunktionellen Oligomeren oder Polymeren das Bads reagieren können, nicht untereinander.

Die Begriffe „Initiator“, „Katalysator“, „Stabilisator“ und „Inhibitor“ werden hier gemäß der in der Fachliteratur der Polymerchemie verwendeten Definitionen verwendet.

20

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Kombination aus mindestens einem Baumaterial und einer Badflüssigkeit für ein Verfahren zum direkten Ausdrucken von Bauteilen und Modellen bereitgestellt, dadurch gekennzeichnet, dass

- 25 A) das Baumaterial mindestens eine niederviskose Monomer- oder Oligomerverbindung mit einer Viskosität $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ enthält, die in Kontakt mit der Badflüssigkeit durch Polymerisation mindestens einer Komponente polymerisiert, und die Badflüssigkeit aus einer wässrigen Lösung besteht, die einen Initiator enthält, der die Polymerisation zumindest eines Bestandteils des Baumaterials initiiert, oder
- 30 B) das Baumaterial mindestens eine niederviskose multifunktionelle Verbindung mit einer Viskosität $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ als Vernetzer enthält, und die Badflüssigkeit oligomere oder polymere Verbindungen enthält, die durch Reaktion mit dem Baumaterial ein verzweigt-kettiges oder vernetztes Polymer aufbauen.

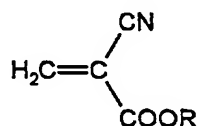
„Niederviskos“ bedeutet in diesem Zusammenhang eine Viskosität bei Raumtemperatur kleiner als etwa $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, bevorzugt kleiner als etwa $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

„Multifunktionelle Verbindungen“ im Sinne der Erfindungen sind Verbindungen mit mindes-

tens zwei reaktiven funktionellen Gruppen, wobei die funktionellen Gruppen z.B. Isocyanat-, Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Carbonsäurechlorid-, Sulfonsäurechlorid-, Carbonsäureanhydrid-, Epoxid-, Alkoxysilan-, Chlorsilan-, Acetoxysilan-, Amin-, Alkohol-, Mercaptan-, Acrylgruppen und andere aus der organischen und anorganischen Chemie bekannte, zum Polymeraufbau oder zur chemischen oder physikalischen Vernetzung geeignete Gruppen sind.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Kombination von Baumaterial und Badflüssigkeit umfasst als Baumaterial ein Cyanacrylat, eine Mischung aus Cyanacrylaten oder eine Mischung aus einem oder mehreren Cyanacrylat(en) mit weiteren anionisch polymerisierbaren Verbindungen, wobei das Baumaterial einen sauren Stabilisator enthält, der die vorzeitige Polymerisation verhindert. Als Badflüssigkeit wird dabei eine basische wässrige Lösung verwendet.

Cyanacrylate der allgemeinen Formel



sind bevorzugte Bestandteile des Baumaterials. Der Rest R umfasst lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, cycloaliphatische oder olefinische Gruppen mit 1-10 C-Atomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Vinyl-, Propenyl- und Butenylgruppen, ein- oder mehrfach substituierte oder unsubstituierte Aromaten mit 6-18 C-Atomen, wie Phenyl-, Naphthyl-, Anthranyl-, Biphenyl- und Triphenylgruppen, gesättigte, ungesättigte und aromatische 3- bis 7-gliedrige heterocyclische Gruppen mit einem oder mehreren Heteroatom(en) unabhängig voneinander ausgewählt aus N, S, O und P, die mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein können, wobei die Substituenten der vorstehend genannten Reste R ausgewählt sind aus Halogen (F, Cl, Br, I), Hydroxy, Oxo, Cyano, C₁₋₈-Alkoxy, Amino, Mono- oder Di(C₁₋₈)alkylamino, Nitro, Mercapto und -S(O)_n(C₁₋₈)-Alkyl (n= 0, 1, 2).

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Methylcyanacrylat, Ethylcyanacrylat, Butylcyanacrylat und 2-Methoxyethylcyanacrylat. Besonders bevorzugt ist, vor allem im Hinblick auf den Einsatz im Office-Bereich, Ethylcyanacrylat und 2-Methoxyethylcyanacrylat. Die Verwendung von Cyanacrylat-basierten Baumaterialien hat den Vorteil, dass die handelsüblichen Lösemittel für Cyanacrylatkleber („Superkleber“, „Sekundenkleber“) zum Reini-

gen der Dosiervorrichtung bzw. des Druckkopfs verwendet werden können. Als Materialien für die Vorratsbehälter für das Baumaterial kommen die gleichen Werkstoffe in Frage wie für Gebinde für Cyanacrylatkleber.

- 5 Die Auslösung der Polymerisation bei der Deposition erfolgt an der Oberfläche der einzelnen Tropfen durch den Kontakt des bzw. der Cyanacrylat-Monomere mit der wässrigen Badflüssigkeit, wobei der saure Stabilisator durch die Base in der Badflüssigkeit neutralisiert wird und so seine Wirksamkeit verliert. Somit wird die Polymerisation initiiert. Dabei können die eventuell vorhandenen weiteren Comonomere entsprechend ihres Copolymerisationsverhaltens in mehr oder weniger großem Umfang mit polymerisiert werden.

Überraschenderweise gelingt der Aufbau von hochmolekularen Polymeren bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen von cyanacrylathaltigem Baumaterial und basischer wässriger Badflüssigkeit trotz des Überschusses an Wasser als Initiator, weil durch die tropfenweise Einbringung des Baumaterials in die Badflüssigkeit, die geringe Löslichkeit von Wasser im Baumaterial und die hohe Geschwindigkeit, mit der die Baumaterialtropfen sich verfestigen, der Kontakt der Monomere mit der Badflüssigkeit nur während eines kurzen Zeitraums und nur an der Tropfenoberfläche stattfindet, so dass nur relativ wenige Wassermoleküle oder Hydroxidionen die Polymerisation des Cyanacrylats starten können. Da die Polymerisation zunächst an der Tropfenoberfläche beginnt, bildet sich dort Polymer, welches das Eindringen von weiterem Wasser soweit verhindert, dass die Tropfen von außen nach innen fortschreitend polymerisieren können.

Der in der Literatur (D. R. Robello, T. D. Eldridge, M. T. Swanson, J. Polym. Sci, Part A, 1999, 37, 4570-4581) beschriebene Abbau der Molmasse von Polycyanacrylaten in Gegenwart von Wasser kann gemäß der vorliegenden Erfindung durch den Einsatz geeigneter Comonomere zusammen mit Cyanacrylatmonomeren im Baumaterial erreicht werden, obwohl die Polymerisation durch den Kontakt mit einem basischen wässrigen Bad nach einem anionischen Mechanismus abläuft. Dies steht im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik, nach dem dies nur dann möglich ist, wenn die Polymerisation nach einem radikalischen Mechanismus erfolgt.

Besonders geeignete Comonomere in diesem Sinne sind cyclische Comonomere, insbesondere Lactide, d.h. cyclische Doppelster von α -Hydroxycarbonsäuren, wie 3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (das „Lactid“), oder auch cyclische Anhydride wie Maleinsäureanhydrid, oder Epoxide, insbesondere Glycidylverbindungen wie Glycidylmethacrylat und Butandioldiglycidylether. Die Lactide liegen in einem Anteil von 1-25 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%, die cyclischen Anhydride liegen in einem Anteil von 1-25 Gew.-%,

vorzugsweise 2-10 Gew.-% und die Epoxide in einem Anteil von 0,1-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtförmulierung, vor. Die daraus hergestellten Polymere zeigen auch bei längerer Verweilzeit in alkalischen wässrigen Flüssigkeiten keine Verfärbung sowie keinen wesentlichen Verlust der mechanischen Eigenschaften und der Molmasse und weisen somit eine verbesserte Hydrolysestabilität gegenüber Polycyanacrylaten ohne diese Comonomeren auf. Dies ist für die vorliegende Erfindung von besonderer Bedeutung, da die Bauteile je nach Größe gegebenenfalls längere Zeit während des Bauvorgangs in der basischen wässrigen Badflüssigkeit verbleiben. Die erhöhte Stabilität von Polycyanacrylaten durch Lactid ist anhand des Polyethylcyanacrylats im Beispiel 7 dargestellt. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Glycidylverbindungen ist aus Beispiel 8 ersichtlich.

Neben den Monomeren können im Baumaterial weitere Additive zur Eigenschaftsanpassung enthalten sein. Hier sind besonders hervorzuheben Stabilisatoren, oberflächenaktive Substanzen (Tenside, Seifen, amphiphile Oligomere und Polymere), Farbstoffe und Lösungsmittel.

In der bevorzugten Ausführungsform des Baumaterials ist neben einem Cyanacrylat oder einem Gemisch aus Cyanacrylaten und/oder weiteren Comonomeren ein saurer Stabilisator enthalten, wobei unter „sauren Stabilisatoren“ sowohl Brönsted- als auch Lewisäuren, sowie auch Verbindungen zu verstehen sind, die bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit oder Wasser saure Verbindungen ergeben. Die Stabilisatoren müssen eine hinreichend niedrige Flüchtigkeit aufweisen, um eine genügend lange Stabilität auch in Gegenwart von Luft bzw. Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Eingesetzt werden können Gase wie Schwefeldioxid oder Chlorwasserstoff, organische Säuren wie Carbonsäuren (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure und andere aus der organischen Chemie bekannte Carbonsäuren) oder Sulfonsäuren (z.B. Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure und andere aus der organischen Chemie bekannten Sulfonsäuren) oder organische Phosphonsäuren (z.B. Vinylphosphonsäure). Bevorzugte Stabilisatoren sind Sulfonsäuren, besonders bevorzugt ist Ethansulfonsäure.

In der bevorzugten Ausführungsform des Baumaterials ist neben einem Cyanacrylat oder einem Gemisch aus Cyanacrylaten und/oder weiteren Comonomeren und einer Sulfonsäure als Stabilisator zusätzlich eine oberflächenaktive Verbindung wie z.B. Laurylsulfonsäure-Natriumsalz, Dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammoniumhydroxid oder perfluorierte aliphatische Polyester (z.B. im Handel erhältlich als Fluorad FC 4430) enthalten. Diese Verbindungen dienen zur Anpassung der Oberflächenspannungen von Baumaterial, Bad und Bauteil

(bereits verfestigte frühere Schichten) aneinander.

Das Baumaterial kann auch Farbstoffe enthalten, um farbige Bauteile herstellen zu können. Der Einsatz der drei Grundfarben Cyan, Magenta und Gelb ermöglicht beliebig gefärbte Bauteile, wenn das Prinzip der Mehrfach-Dosiereinrichtungen angewendet wird, das beim farbigen zweidimensionalen Tintenstrahldrucker eingesetzt wird.

Die mechanischen Eigenschaften der fertigen Bauteile können durch die Anwesenheit der Comonomere beeinflusst werden. Werden mehrere, unterschiedliche Baumaterialien in einer Mehrfach-Dosiereinrichtung eingesetzt, so können Bauteile mit definierten, lokal unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften, z.B. zur Simulation bestimmter Funktionen, hergestellt werden.

Die wässrige Badflüssigkeit kann neben der Base zur Neutralisation des sauren Stabilisators auch weitere Additive enthalten. Hier sind besonders zu nennen: oberflächenaktive Substanzen (Tenside, Seifen, amphiphile Oligomere und Polymere), wasserlösliche Verbindungen und Salze, um die Polarität, Ionenstärke, Viskosität und Dichte der Badflüssigkeit einzustellen, sowie funktionelle anwendungsspezifische Additive, z.B. biochemisch wirksame Substanzen.

Beispiele für solche Komponenten sind Ethylenglykol, Glycerin, Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol), Poly(ethylenglykol-co-propylenglykol), Poly(hydroxyethylacrylat), Poly(ethylenimin), Polysaccharide wie Stärke, Zuckerderivate, Polypeptide wie Gelatine, Aminosäuren, Salze wie Natriumchlorid, Calciumchlorid, oberflächenaktive Substanzen wie Laurylsulfonsäure-Natriumsalz, Ester von Sulfobornsteinsäure-Natriumsalz, und weitere, dem Fachmann für solche Anwendungen geläufige Verbindungen.

Für den Aufbau relativ großer Formteile muss eine hinreichend große Menge Base im Bad enthalten sein. Bevorzugte Basen sind Alkali- und Erdalkalihydroxide sowie gesundheitlich unbedenkliche Amine wie Phenylglycin oder basische Aminosäuren bzw. deren Derivate. Besonders bevorzugt ist Natriumhydroxid.

Alternativ oder zusätzlich kann eine ausreichende Basenkapazität auch durch den Einsatz von an sich bekannten Puffersystemen sichergestellt werden.

Zusätzlich zur Base können auch weitere Initiatoren für die anionische Polymerisation vorhanden sein, beispielsweise Alkyl- oder Arylphosphine, insbesondere Tributylphosphin.

Wenn die Viskosität des Bades zu gering ist, werden durch das Absenken der Bauunterlage

Wellen erzeugt, welche die Geometrie des Bauteiles beeinflussen können. Um das zu verhindern, darf die Badviskosität nicht zu gering sein. Andererseits erfolgt bei zu großer Badviskosität die Benetzung des Bauteils beim Absenken zu langsam. Die Viskosität der Badflüssigkeit wird am besten durch Zugabe wasserlöslicher Substanzen wie z. B. Oligomere oder Polymere (PEG, aber auch Biopolymere wie Stärke oder Gelatine), sowie Zuckerderivate eingestellt. Bevorzugt ist eine Viskosität $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, besonders bevorzugt $< 30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Eine wichtige Rolle spielt auch die Dichte der Badflüssigkeit: Sie muss dem Baumaterial genügend Auftrieb geben, damit überhängende Strukturen erzeugt werden können, aber andererseits darf der Auftrieb das Formteil beim Absenken nicht verformen. Die Dichte wird ebenfalls durch die Zugabe der oben beschriebenen Komponenten eingestellt. Sie soll bevorzugt beim 0,95-1,15-fachen der Dichte des Baumaterials liegen.

Für Anwendungen in speziellen Bereichen, die nicht den Beschränkungen hinsichtlich Handhabbarkeit, Toxizität und Entsorgung unterliegen wie der Office-Bereich, und in denen die Anwendung durch geschultes Personal möglich ist, kann an Stelle eines wässrigen Bades auch ein Bad aus gängigen organischen Lösungsmitteln verwendet werden. In diesem Fall können auch die bekannten Initiatoren für anionische Polymerisation wie z.B. Organometallverbindungen (z.B. Butyllithium, Naphthalin-Natrium), Alkoholate (z.B. Kalium-*tert.*-butylat), Phosphine (z.B. Tributylphosphin) und andere verwendet werden. Auch das Baumaterial kann für solche Anwendungen Lösungsmittel enthalten.

Die für den Office-Bereich besonders bevorzugte allgemeine Kombination aus Baumaterial und Badflüssigkeit enthält folgende Komponenten:

Baumaterial: Anionisch polymerisierbares Cyanacrylat oder ein Gemisch aus Cyanacrylaten, kombiniert mit Lactid, Maleinsäureanhydrid oder Glycidylmethacrylat als Comonomer und einer Alkylsulfonsäure als Stabilisator.

Badflüssigkeit: 0,05 bis 5%ige wässrige Natriumhydroxidlösung mit 0,1 – 10% eines ionischen oder nichtionischen Tensids und 1 - 30% eines Polyethylenglycols mit einer Molmasse zwischen 300 und 1000.

Funktionsweise: Beim Eindringen der Baumaterialtropfen in die Badflüssigkeit wird die Alkylsulfonsäure durch das Natriumhydroxid neutralisiert und die Polymerisation des Cyanacrylats gestartet. Die Löslichkeit von Wasser im Polycyanacrylat ist nicht hinreichend, um größere Mengen Wasser in die Baumaterialtropfen eindiffundieren zu lassen. Dadurch kann ein hochmolekulares Polymer gebildet werden. Die Anwesenheit des Comonomers führt zur Bildung eines hydrolysestabilen Materials.

Eine besonders bevorzugte spezielle Zusammensetzung des Baumaterials enthält Ethylcyacrylat, Glycidylmethacrylat und Ethansulfonsäure. Die besonders bevorzugte zugehörige Badflüssigkeit besteht aus einer 0,5 bis 2%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung mit 1 - 5% eines ionischen oder nichtionischen Tensids (z.B. einem perfluorierten aliphatischen Polyester wie Fluorad FC 4430) und 5 – 20% PEG 400.

Weitere bevorzugte alternative Kombinationen aus Baumaterial und Badflüssigkeit, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind die folgenden:

- 10 1. *Baumaterial*: Radikalisch polymerisierbares Monomer (z.B. Acrylate, Methacrylate, Styrol, Styrolerivate, Vinylester, Vinylidenverbindungen, Diene und andere, sowie Mischungen aus diesen oder ähnlichen Verbindungen), versetzt mit einer Komponente eines Redox-Initiatorsystems (vorzugsweise dem Reduktionsmittel).
15 *Badflüssigkeit*: Lösung der zweiten Komponente des Redox-Initiatorsystems (vorzugsweise dem Oxidationsmittel) in einem Nichtlösungsmittel für das entstehende Polymer. Bei dem Nichtlösungsmittel kann es sich auch um Wasser handeln.
20 *Funktionsweise*: Beim Eindringen der Baumaterialtropfen in die Badflüssigkeit kommen die beiden Bestandteile des Redox-Initiatorsystems an der Grenzfläche in Kontakt und reagieren miteinander unter Radikalbildung. Die Radikale starten die Polymerisation des Monomers, wodurch die Tropfen aushärten. Die Polarität von Baumaterial und Badflüssigkeit bzw. die Löslichkeiten der Bestandteile des Redox-Initiatorsystems müssen so aufeinander abgestimmt werden, dass die Radikalbildung durch Reaktion der Initiatorbestandteile lange genug anhält, um die Tropfen auszupolymerisieren. Zu diesem Zweck können Bad und Baumaterial geeignete
25 Additive enthalten.
- 30 2. *Baumaterial*: Radikalisch polymerisierbares Monomer (z.B. Acrylate, Methacrylate, Styrol, Styrolerivate, Vinylester, Vinylidenverbindungen, Diene und andere, sowie Mischungen aus diesen oder ähnlichen Verbindungen), versetzt mit einem Inhibitor (z.B. sterisch gehindertem Amin oder Phenol).
35 *Badflüssigkeit*: Lösung eines Radikalbildners (Initiator) in einem Nichtlösungsmittel für das entstehende Polymer. Bei dem Nichtlösungsmittel kann es sich auch um Wasser handeln. Die Aktivierung des Initiators erfolgt dadurch, dass die Badflüssigkeit auf eine geeignete Temperatur gebracht wird, bei der der Initiator langsam zerfällt und Radikale bildet. Dabei wird der Initiator ständig verbraucht, so dass bei längeren Bauzeiten ständig Initiator zum Bad zugegeben werden muss. Wahlweise kann die Aktivierung des Initiators auch durch Belichten bei einer geeigneten Wel-

lenlänge (z.B. im UV-Bereich) erfolgen. Auch in diesem Fall wird der Initiator ständig verbraucht und muss erneuert werden.

Funktionsweise: Der Inhibitor im Baumaterial verhindert dessen vorzeitige Polymerisation und sorgt so für Lagerstabilität und Handhabbarkeit. Beim Kontakt mit der Badflüssigkeit wird die Polymerisation durch die beim Initiatorzerfall erzeugten, in geringer Konzentration im Bad vorhandenen Radikale initiiert. Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators, Radikalkonzentration, Bauzeit und Polymerisationsgeschwindigkeit müssen aufeinander abgestimmt sein.

3. Wie 1. oder 2., jedoch sind zusätzlich Makromonomere im Baumaterial vorhanden, um den Molmassenaufbau und damit den Aufbau der mechanischen Festigkeit des Bauteils zu beschleunigen. In diesem Fall muss die Viskosität des Baumaterials auf die Anforderungen des Dosiersystems abgestimmt werden.

4. Wie 1., 2. oder 3., jedoch sind zusätzlich polyfunktionelle Monomere als Vernetzer im Baumaterial vorhanden. Hierfür kommen beispielsweise Divinylbenzol und seine Derivate, Bisacrylate oder Bismethacrylate, sowie auch die bekannten tri- und tetrafunktionellen Vernetzer und insbesondere auch geeignete funktionalisierte hochverzweigte Polymere, Dendrimere und andere dendritische Verbindungen (z.B. mit terminalen Acrylat- oder Methacrylatgruppen) in Frage.

5. *Baumaterial:* Polyfunktionelles Isocyanat oder Mischung von isocyanathaltigen Verbindungen, gegebenenfalls mit Lösungsmittel verdünnt.

Badflüssigkeit: Wässrige Lösung eines Katalysators für die nucleophile Addition an Isocyanatgruppen, beispielsweise ein nicht-toxisches Amin wie DBU oder Phenylglycin.

Funktionsweise: Beim Kontakt des Baumaterials mit dem wässrigen Bad hydrolysieren einige der Isocyanatgruppen unter Bildung von Aminogruppen, die dann mit weiteren Isocyanaten unter Bildung von Polyharnstoffen abreagieren, wodurch das Baumaterial aushärtet. Die Hydrolysegeschwindigkeit und die Geschwindigkeit, mit der die Polyharnstoffketten aufgebaut werden, müssen durch die Kombination geeigneter Katalysatoren so aufeinander abgestimmt werden, dass die Tropfen vollständig härten können, die Polymerbildung also nicht zu schnell abläuft.

6. *Baumaterial:* Polyfunktionelles Isocyanat oder Mischung von isocyanathaltigen Verbindungen, gegebenenfalls mit Lösungsmittel verdünnt.

Badflüssigkeit: Wässrige Lösung eines Biopolymers wie Stärke oder Gelatine mit

nucleophilen funktionellen Gruppen.

Funktionsweise: Beim Kontakt des Baumaterials mit dem Bad erfolgt durch Reaktion der Isocyanatgruppen mit den nucleophilen Seitengruppen des Biopolymers eine Vernetzung. Dadurch wird an den Stellen, an denen die Tropfen des Baumaterials in das Bad eingebracht werden, ein festes Polymernetzwerk erzeugt, aus dem eine Bauteil aufgebaut werden kann.

7. *Baumaterial:* Mono- oder polyfunktionelles Epoxid oder Mischung von verschiedenen Epoxiden, gegebenenfalls mit Lösungsmittel verdünnt.

Badflüssigkeit: Wässrige Lösung von polyfunktionellen Aminen oder funktionalisierten Naturstoffen wie Stärke oder Gelatinelösungen, die nucleophile Funktionalitäten tragen.

Funktionsweise: Das flüssige Baumaterial reagiert beim Einbringen in das Bad mit den Aminen bzw. den funktionalisierten Polymeren unter Öffnung der Epoxidringe und bildet so ein vernetztes Polymer.

8. *Baumaterial:* Alkoxysilane, bzw. Mischung aus Verbindungen mit einer oder mehreren Alkoxysilangruppen.

Badflüssigkeit: Wasser bzw. wässrige Lösung.

Funktionsweise: Beim Kontakt der Baumaterial-Tropfen mit dem Bad erfolgt eine Hydrolyse der Alkoxysilangruppen unter Abspaltung von Alkoholen. Die intermediär entstehenden Kieselsäurederivate kondensieren unter Wasserabspaltung zu SiO_2 bzw. im Fall von alkyl- oder arylsubstituierten Alkoxysilanen zu organisch modifiziertem SiO_2 oder auch zu Polysiloxanen, je nach Substitutionsgrad der Monomere bzw. Zusammensetzung der Monomermischung. Die Baumaterialien können nach dem Härten einen sehr weiten Bereich der Härte von harten, spröden SiO_2 -basierenden anorganischen Materialien bis hin zu weichen, elastomeren Siliconen abdecken. Die Tropfengröße, die Polarität des Baumaterials und die Reaktionsgeschwindigkeit müssen so aufeinander abgestimmt werden, dass einerseits die äußere Schicht nicht vollständig hydrolysiert wird, und andererseits auch im Inneren der Tropfen genügend Wasser für die Hydrolyse der Alkoxygruppen vorhanden ist.

Das Aufbringen der aufeinanderfolgenden Schichten des Baumaterials kann auf verschiedene Weise erfolgen. Einerseits ist es möglich, die jeweils oberste Schicht des Bauteils unterhalb der Badoberfläche zu halten, wobei der Abstand zwischen der obersten Schicht und der Badoberfläche die Dicke der nächsten Schicht bestimmen kann. Die neue Schicht Baumaterial wird tropfenweise so aufgebracht, dass die einzelnen Tropfen durch die Flüssigkeits-

schicht auf die vorhergehende Baumaterialschicht auftreffen. Dabei beginnt die durch das Bad ausgelöste Polymerisation bereits beim Durchtreten der Tropfen durch die Flüssigkeitsschicht. In diesem Fall müssen die Polymerisationsgeschwindigkeit und Viskosität des Baumaterials sowie die Viskosität und Dichte des Bades durch die Zusammensetzung des Bades, der Monomermischung im Baumaterial, des Stabilisators im Baumaterial und des Initiators im Bad so aufeinander abgestimmt werden, dass die einzelnen Tropfen beim Auftreffen auf die vorhergehende Baumaterialschicht noch eine genügend gute Haftung untereinander sowie mit der vorhergehenden Schicht erzielen. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass die Polymerisation nicht zu langsam erfolgt, da sonst die Gefahr besteht, dass die einzelnen Tropfen zu stark verfließen und keine definierten Kanten erzeugt werden können.

Andererseits kann das Aufbringen der jeweils nächsten Baumaterialschicht auch so geschehen, dass das Bauteil zunächst vollkommen in das Bad eingetaucht und anschließend von unten exakt an die Badoberfläche herangeführt wird. Dabei bildet sich eine Flüssigkeitsschicht auf dem Bauteil. Darauf werden die Tropfen deponiert. Das Bauteil wird nach dem Aufbringen jeder Schicht oder auch erst nach dem Aufbringen mehrerer Schichten vollständig in das Bad eingetaucht, um den Tropfen zunächst Zeit zu lassen, zu verfließen und Unebenheiten auszugleichen, und trotzdem eine gleichmäßige Polymerisation des Baumaterials zu erreichen. Die Anzahl der Schichten, die aufgebracht werden, bevor das Bauteil vollständig untergetaucht wird („deep dip“), hat einen wesentlichen Einfluss auf die Baugegeschwindigkeit und die Qualität der Schichten, insbesondere an denjenigen Stellen, die frei überhängend nur mit dem Bad als Stütze gebaut werden. Auch das Verfließen des Baumaterials in das Bad hinein kann durch das vollständige Untertauchen des Bauteils nach einer oder mehreren Schichten verhindert werden. Bevorzugt ist ein Untertauchen des Bauteils nach jeweils 1-5 Schichten.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist in der WO 01/26885 beschrieben, auf deren Offenbarungsgehalt insoweit ausdrücklich Bezug genommen wird. Weitere besonders bevorzugte Verfahren sind die in den Ansprüchen 21 und 22 angegebenen erfindungsgemäßen Verfahren. Diese nehmen zwar auf die Verwendung von Kombinationen aus Baumaterial und Badflüssigkeit gemäß der vorliegenden Erfindung Bezug, jedoch versteht sich, dass die erfindungsgemäßen Verfahren auch mit beliebigen anderen geeigneten Kombinationen durchgeführt werden können.

Der Einsatz eines Bauverfahrens wie in der WO 01/78968 beschrieben, ist im erfindungsgemäßen Verfahren nicht möglich, da nach dem dortigen Verfahren die Austrittsöffnung(en) der Dosiervorrichtung immer unterhalb der Badoberfläche liegen müssen. Dies hätte bei Ver-

wendung von Baumaterialien, wie sie in der vorliegenden Erfindung beschrieben werden, zur Folge, dass die Polymerisation bereits an den Austrittsöffnungen beginnt und diese somit verstopft würden.

- 5 In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung werden dreidimensionale Modelle bereitgestellt, erhältlich mittels eines Verfahrens, vorzugsweise des in der WO 01/26885 oder in den Ansprüchen 21 und 22 beschriebenen Verfahrens, bei dem das Baumaterial computer-gesteuert schichtweise auf einer Unterlage an bestimmten Stellen in Form einzelner Tropfen deponiert und dort in Gegenwart der Badflüssigkeit chemisch verfestigt wird, wobei sich die
- 10 Austrittsöffnung der Dosiervorrichtung vorzugsweise oberhalb der Badflüssigkeit befindet.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination aus Baumaterial und Badflüssigkeit zur Herstellung von dreidimensionalen Modellen bzw. Bauteilen und zur Herstellung von Bauteilen für Anwendungen im medizini-
- 15 nischen Bereich.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Bauteilen, wobei vorzugsweise das in der WO 01/26885 oder in den Ansprüchen 21 und 22 beschriebene Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen
- 20 Kombination aus Baumaterial und Badflüssigkeit durchgeführt wird.

- In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung können die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination aus Baumaterial und Badflüssigkeit hergestellten dreidimensionalen Modelle bzw. Bauteile unterschiedliche Farben und/oder unterschiedliche mechanische Eigenschaften durch Verwendung von Baumaterialien und Badzusammensetzungen, denen Farbstoffe zugesetzt wurden, bzw. durch Verwendung von unterschiedlichen Bauma-
- 25 terialien und Badzusammensetzungen, die zu unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften führen, besitzen.

- 30 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die aus der Reaktion von Baumaterial und Badflüssigkeit erhältlichen Polycyanacrylat-Copolymere mit verbesserter Hydrolysestabilität im Vergleich zu den Polycyanacrylaten ohne Comonomere.

- Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Nachbehandlung der Bauteile nach dem Herausnehmen aus der Badflüssigkeit. Beispielsweise können die Bauteile mit einer wässrigen
- 35 Lösung oder mit Wasser gewaschen werden. Danach können sie getrocknet werden, wenn dies gewünscht wird. Auch eine Eigenschaftsverbesserung durch Fixieren (z.B. mit wasser-

basierenden Lacken, Haarspray oder aus dem Künstlerbedarf bekannten Fixiersprays) ist möglich. Alternativ können die Bauteile auch mit einem thermisch oder photochemisch härtenden Harz infiltriert und durch Erwärmen oder Belichten ausgehärtet werden. Die Oberflächen können durch Schleifen oder Lackieren veredelt werden.

5

Beispiele

Für die folgenden Beispiele soll darauf hingewiesen werden, dass nicht jedes Baumaterial (Tinte) mit jeder Badflüssigkeit und jedem Verfahren kombiniert werden kann. Die Beispiele geben geeignete Kombinationen an. Vorstehend wird eine allgemeine Formulierung mit bevorzugten Variationsbereichen angegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht:

10

Allgemeines Ausführungsbeispiel:

15

Als Basis für das Baumaterial dienen 60 - 99% eines niederviskosen Methyl-, Ethyl- oder Butylcyanacrylats. Dazu kommen 0,5 bis 5% einer organischen Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäure als Stabilisator. Als Comonomer werden 0-20 % 2-Methoxyethylcyanacrylat, 0-15% Lactid, 0-10% ϵ -Caprolacton, 0-5% Maleinsäureanhydrid und/oder 0-5% eines geeigneten Glycidylesters oder -ethers zugegeben. U. U. werden noch 0-2% Tensid und 0-2% Farbstoff zugegeben.

20

Das Bad besteht aus einer wässrigen Lösung von 0,5 bis 5% Natriumhydroxid, 0-20% Polyethylenglykol einer Molmasse zwischen 300 und 1000 und 0-3% eines oder mehrerer Tenside. Ggf. wird die Dichte durch Zugabe von 0-20% eines Salzes oder einer wasserlöslichen organischen Substanz erhöht.

25

Die Deposition kann so erfolgen, dass das Bauteil sich dabei knapp unter der Badoberfläche befindet. In diesem Fall wird das Bauteil nach der Deposition jeder Schicht um eine Schichthöhe abgesenkt. (Im Folgenden Druckverfahren 1)

30

Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine neue Schicht des Baumaterials aufzubringen, während sich die Bauteiloberfläche 10 bis 700 μm oberhalb des Bades befindet. Dann muss das Bauteil jedoch nach Auftrag von 1-5 Schichten vollständig unter die Badoberfläche abgesenkt und dann wieder so angehoben werden, dass es sich wieder 10-700 μm oberhalb der Badoberfläche befindet. Dabei fließt die Badflüssigkeit nach dem Auftauchen wieder ab, so dass die Oberfläche noch leicht feucht ist. (Im Folgenden Druckverfahren 2).

35

Nach Beendigung des Druckvorgangs empfiehlt es sich, das Bauteil einige Minuten in verdünnter Zitronensäurelösung zu waschen und dann zu Trocknen. Eine Nachbehandlung mit einem handelsüblichen Klarlack ist ggf. vorteilhaft um härtere und glattere Oberflächen zu

erzielen.

Spezielle Beispiele

5 Beispiel 1:

In einem niederviskosen Ethylcyanacrylat (91%) werden Ethansulfonsäure (5%), Dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammoniumhydroxid (2%) und Methacrylsäureglycidylester (2%) gelöst.

10 Als Badflüssigkeit wird eine Lösung von Polyethylenglykol (MG = 400; 5 %) und Natriumlaurylsulfonat (1,0 %) in 1%iger Natronlauge (wässrige Natriumhydroxidlösung) verwandt.

Die Deposition erfolgt wie im allgemeinen Beispiel als Druckverfahren 1 beschrieben. Da die Formulierung wenig verfließt, können feine Strukturen abgebildet werden.

Beispiel 2:

15 In einem niederviskosen Ethylcyanacrylat (91%) werden Ethansulfonsäure (5%), Dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammoniumhydroxid (2%) und Methacrylsäureglycidylester (2%) gelöst.

Als Badflüssigkeit wird eine Lösung von Polyethylenglykol (MG = 400; 5 %) und Natriumlaurylsulfonat (1,0 %) in 1%iger Natronlauge (wässrige Natriumhydroxidlösung) verwandt.

20 Die Deposition erfolgt, wie im allgemeinen Ausführungsbeispiel als Druckverfahren 2 beschrieben. Nach dem Trocknen wird das Bauteil mit einem handelsüblichen Klarlack besprüht. Auf diese Art kann eine glattere und festere Oberfläche erhalten werden. Diese Oberflächenfestigkeit bleibt über mehrere Wochen erhalten.

25 Beispiel 3:

In ein niederviskoses Ethylcyanacrylat (80%) werden 12% 2-Methoxyethylcyanacrylat, 7% Lactid und 1% Ameisensäure eingemischt. Als Badflüssigkeit wird eine Lösung von Polyethylenglykol (MG = 400; 5%) in 1%iger Natronlauge verwandt. Die Deposition erfolgt wie im allgemeinen Ausführungsbeispiel als Druckverfahren 2 beschrieben.

30

Beispiel 4:

In ein niederviskoses Ethylcyanacrylat (82,5%) werden 15% 2-Methoxyethylcyanacrylat, 1% Kristallviolett und 1,5% Vinylphosphonsäure eingemischt. Als

Badflüssigkeit wird eine Lösung von Polyethylenglykol (MG = 400; 5 %) in 1%iger Natronlauge verwandt. Die Deposition erfolgt wie im allgemeinen Ausführungsbeispiel als Druckverfahren 2 beschrieben. Es werden violette Bauteile erhalten. Die mechanischen Eigenschaften der Bauteile entsprechen denen aus ungefärbtem Baumaterial.

5

Beispiel 5:

In ein niederviskoses Ethylcyanacrylat (82,5%) werden 13 % 2-Methoxyethylcyanacrylat, 2% Methacrylsäureglycidylester, 1% Rhodamin B und 1,5% Ethansulfonsäure eingemischt. Als Badflüssigkeit wird eine Lösung von Polyethylenglykol (MG = 400; 5%) und Laurylsulfonsäure Natriumsalz (2%) in 1%iger Natronlauge verwandt. Die Deposition erfolgt wie im allgemeinen Ausführungsbeispiel als Druckverfahren 2 beschrieben. Die Bauteile sind rosafarben. Die mechanischen Eigenschaften der Bauteile entsprechen denen aus ungefärbtem Baumaterial.

15

Beispiel 6:

In einem niederviskosen Ethylcyanacrylat (94%) werden 2% Methacrylsäureglycidylester, 1% Butandioliglycidylether und 3% Ethansulfonsäure gelöst. Als Badflüssigkeit dient eine Lösung aus 5% Polyethylenglykol (MG = 400), 3,5% Natriumlaurylsulfonat und 0,2% eines fluorierten aliphatischen Polyesters (Handelsname Fluorad FC 4430). Die Deposition erfolgt wie im allgemeinen Beispiel als Druckverfahren 2 beschrieben.

20

Beispiel 7:**Erhöhte Stabilität durch Lactid**

Polyethylcyanacrylat wird unter Einfluß starker Basen hydrolysiert. Dieser Abbau fällt schon in einem sehr frühen Stadium durch die Verfärbung der Polymere über gelb nach blutrot auf. Er ist außerdem mit einem Masseverlust verbunden. Bei 2stündigen Rühren von 500 mg reinem Polyethylcyanacrylat in 10%iger Natriumhydroxidlösung wird ein Masseverlust von 33% beobachtet.

25

Mischt man 85 Gew.-% Ethylcyanacrylat mit 15 Gew.-% Dilactid, polymerisiert diese Mischung unter denselben Bedingungen wie das reine Ethylcyanacrylat oben und behandelt man das so hergestellte Polymer ebenfalls 2 Stunden mit 10%iger Natriumhydroxidlösung, beträgt der Masseverlust nur 26%.

30

Beispiel 8:

Durch Zugabe von Glycidylverbindungen können die mechanischen Eigenschaften (Zähigkeit) des Polycyanacrylates, das bei dem beschriebenen Rapid-Prototyping-Verfahren gebildet wird, verbessert werden. Die Auswahl der richtigen Menge an Comonomer ist wesentlich, wie folgende Versuche zeigen:

Mischung 1: Mischt man 90 Gew.-% Ethylcyanacrylat, 3 Gew.-% Ethansulfonsäure (Stabilisator) und 7 Gew.-% Butandioldiglycidylether, wird die Mischung innerhalb von 24 Stunden fest.

Mischung 2: Mischt man hingegen 95 Gew.-% Ethylcyanacrylat, 3 Gew.-% Ethansulfonsäure (Stabilisator) und 2 Gew.-% Butandioldiglycidylether ist die resultierende Mischung unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß bis zu 1 Jahr lagerfähig, ohne dass sich die Viskosität merklich verändert. Anschließend kann die Mischung immer noch polymerisiert werden.

Sowohl Mischung 1 als auch Mischung 2 können mit dem beschriebenen Verfahren zu Bauteilen verdruckt werden, wobei die Druckfähigkeit von Mischung 1 nur ca. 1 Stunde anhält, während Mischung 2 auch nach einem Jahr noch ohne Qualitätsverlust verdruckt werden kann.

Patentansprüche:

1. Kombination aus mindestens einem Baumaterial und einer Badflüssigkeit für ein Verfahren zum direkten Ausdrucken von Bauteilen und Modellen, dadurch gekennzeichnet, dass:
 - A) das Baumaterial mindestens eine niederviskose Monomer- oder Oligomerverbindung mit einer Viskosität $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ enthält, die in Kontakt mit einer Badflüssigkeit durch Polymerisation mindestens einer Komponente polymerisiert, und die Badflüssigkeit aus einer wässrigen Lösung besteht, die einen Initiator enthält, der die Polymerisation zumindest eines Bestandteils des Baumaterials initiiert, oder
 - B) das Baumaterial mindestens eine niederviskose multifunktionelle Verbindung mit einer Viskosität $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ als Vernetzer enthält, und die Badflüssigkeit oligomere oder polymere Verbindungen enthält, die durch Reaktion mit dem Baumaterial ein verzweigt-kettiges oder vernetztes Polymer aufbauen.
2. Kombination nach Anspruch 1, wobei das Baumaterial ein Cyanacrylat der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$, eine Mischung aus Cyanacrylaten oder eine Mischung von einem oder mehreren Cyanacrylat(en) mit weiteren anionisch polymerisierbaren Verbindungen enthält, wobei der Rest R lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, cycloaliphatische oder olefinische Gruppen mit 1-10 C-Atomen, ein- oder mehrfach substituierte oder unsubstituierte Aromaten mit 6-18 C-Atomen und gesättigte, ungesättigte und aromatische 3- bis 7-gliedrige heterocyclische Gruppen mit einem oder mehreren Heteroatom(en) unabhängig voneinander ausgewählt aus N, S, O und P, die mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein können, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus Halogen (F, Cl, Br, I), Hydroxy, Oxo, Cyano, C_{1-8} -Alkoxy, Amino, Mono- oder $\text{Di}(\text{C}_{1-8})$ alkylamino, Nitro, Mercapto und $-\text{S}(\text{O})_n(\text{C}_{1-8})$ -Alkyl ($n = 0, 1, 2$), umfasst und die Badflüssigkeit eine basische wässrige Lösung ist.
3. Kombination nach Anspruch 2, wobei das Baumaterial und/oder die Badflüssigkeit weitere Additive enthält.
4. Kombination nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Cyanacrylat Methylcyanacrylat, Ethylcyanacrylat, Butylcyanacrylat oder 2-Methoxyethylcyanacrylat oder eine Kombination davon ist.

5. Kombination nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei die weiteren anionisch polymerisierbaren Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend cyclische Ester, cyclische Anhydride und Epoxide.

5

6. Kombination nach Anspruch 5, wobei der cyclische Ester 3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion, das cyclische Anhydrid Maleinsäureanhydrid und das Epoxid Glycidylmethacrylat oder Butandioldiglycidylether ist.

- 10 7. Kombination nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei die basische wässrige Lösung ausgewählt ist aus der Gruppe der wässrigen Alkali- oder Erdalkalihydroxidlösungen oder Alkaliphosphatlösungen, der Gruppe der wässrigen Aminlösungen oder der Gruppe der basischen Pufferlösungen.

- 15 8. Kombination nach Anspruch 7, wobei die basische wässrige Lösung ausgewählt ist aus Natriumhydroxidlösungen (0,05 bis 5%ig), Natriumcarbonatlösungen (5 bis 10%ig), wässrigen Lösungen von Lysin, Guanidiniumsalzen oder Phenylglycin sowie Phosphatpufferlösungen.

- 20 9. Kombination nach einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei das Baumaterial einen sauren Stabilisator oder einen Stabilisator, der bei Kontakt mit Wasser saure Verbindungen ergibt, enthält.

- 25 10. Kombination nach Anspruch 9, wobei der Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Sulfonsäuren, Carbonsäuren, organische Phosphonsäuren, Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff.

11. Kombination nach Anspruch 10, wobei der Stabilisator Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Ameisensäure oder Vinylphosphonsäure ist.

30

12. Kombination nach einem der Ansprüche 2 bis 11, wobei die Additive im Baumaterial ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend grenzflächenaktive Verbindung wie Lau-

rylsulfonsäure-Natriumsalz, Dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammoniumhydroxid und perfluorierte aliphatische Polyester.

- 5 13. Kombination nach einem der Ansprüche 2 bis 12, wobei die Additive im Bad ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Verbindungen zur Einstellung der Viskosität und Polarität wie Ethylenglykol, Glycerin, Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol), Poly(ethylenglykol-co-propylenglykol), Poly(hydroxyethylacrylat), Poly(ethylenimin), Polysaccharide wie Stärke, Zuckerderivate, Polypeptide wie Gelatine, Verbindungen zur Einstellung der Oberflächenspannung, Dichte, Ionenstärke und des pH-Wertes wie Aminosäuren, Salze wie Natriumchlorid, Calciumchlorid, oberflächenaktive Substanzen
- 10 wie Laurylsulfonsäure-Natriumsalz, Ester von Sulfobernsteinsäure-Natriumsalz, Acrylsäure und Polyacrylsäure.
- 15 14. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Baumaterial oder die Badflüssigkeit weitere Substanzen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Polymers enthält.
- 20 15. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Baumaterial oder die Badflüssigkeit biochemisch aktive Substanzen zur Beeinflussung der Eigenschaften des erhaltenen Polymers enthält.
- 25 16. Kombination nach Anspruch 14 oder 15, wobei diese Substanzen zumindest teilweise ebenfalls polymerisieren.
- 30 17. Kombination nach Anspruch 16, wobei die Substanzen anionisch polymerisieren.
18. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei durch die Zugabe von Farbstoffen oder Pigmenten zu dem Baumaterial und/oder der Badflüssigkeit farbige Bauteile erhalten werden.
19. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei die Dichte der Badflüssigkeit beim etwa 0,95 bis 1,15-fachen der Dichte des Baumaterials liegt, so dass durch den

Auftrieb freitragende Strukturen hergestellt werden können, die beim Absenken des Bauteils unter die Flüssigkeitsoberfläche nicht zerstört werden.

20. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 19 in einem Rapid-Prototyping-Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit den Schritten:

a) Fertigen einer Bauteilschicht auf einer Bauunterlage durch selektives Auftragen von Baumaterial mittels Drop-on-Demand-Technik,

b) Verfüllen von Ausnehmungen in der Bauteilschicht durch Auftragen einer höheren Dichte als das Baumaterial aufweisenden Supportflüssigkeit (Badflüssigkeit) derart, dass die Oberseite der Bauteilschicht und die Supportflüssigkeit eine bündige Oberfläche bilden,

c) Fertigen einer Bauteilschicht auf der bündigen Oberfläche der vorangehenden Schicht durch selektives Auftragen von Baumaterial mittels Drop-on-Demand-Technik, wobei in den von Supportflüssigkeit gebildeten Bereichen der Oberfläche das Baumaterial in einer solchen Abfolge aufgetragen wird, dass es jeweils seitlich an bereits aufgetragen Teile der Bauteilschicht angebaut wird,

d) Fertigen weiterer Schichten jeweils durch Wiederholen der Schritte b) und c), und

e) Trennen des Bauteils von der Supportflüssigkeit.

21. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 19 in einem Rapid Prototyping Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit den Schritten:

a) Fertigen einer oder mehrerer Bauteilschichten, bevorzugt 1-5 Schichten, auf einer Bauunterlage durch selektives Auftragen von Baumaterial mittels Drop-on-Demand-Technik, wobei sich die Bauunterlage in einer Badflüssigkeit befindet, so dass die Oberfläche der Bauunterlage 10-700µm oberhalb der Oberfläche der Badflüssigkeit liegt,

b) Absenken der Bauunterlage soweit, dass die oberste Bauteilschicht vollständig unter die Badoberfläche abgesenkt wird,

c) Anheben der Bauunterlage soweit, dass die oberste Bauteilschicht erneut 10-700µm oberhalb der Oberfläche der Badflüssigkeit liegt, wobei Ausnehmungen in der obersten Bauteilschicht durch die Badflüssigkeit gefüllt werden,

d) Fertigen weiterer Bauteilschichten (bevorzugt 1-5 Schichten) durch selektives Auftragen von Baumaterial mittels Drop-on-Demand-Technik, wobei die neue(n) Bau-

teilschicht(en) auch über den von den vorherigen Schichten gebildeten Bereich hinausgehen können und die nicht auf vorherigen Bauteilschichten aufgebracht Teile der neuen Schicht(en) durch die Badflüssigkeit gestützt werden,

- 5
- e) Fertigen weiterer Schichten jeweils durch Wiederholen der Schritte b), c) und d), und
 - f) Trennen des Bauteils von der Badflüssigkeit.

22. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 19 in einem Rapid Prototyping Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit den Schritten:

- 10
- a) Fertigen einer Bauteilschicht auf einer Bauunterlage durch selektives Auftragen von Baumaterial mittels Drop-on-Demand-Technik, wobei sich die Bauunterlage in einer Badflüssigkeit befindet, so dass die Oberfläche der Bauunterlage eine Schichtdicke unterhalb der Oberfläche der Badflüssigkeit liegt,
 - b) Absenken der Bauunterlage um eine Schichtdicke,
 - 15
 - c) Fertigen einer weiteren Bauteilschicht durch selektives Auftragen von Baumaterial mittels Drop-on-Demand-Technik, wobei die neue(n) Bauteilschicht(en) auch über den von den vorherigen Schichten gebildeten Bereich hinausgehen können und die nicht auf vorherigen Bauteilschichten aufgebracht Teile der neuen Schicht(en) durch die Badflüssigkeit gestützt werden,
 - 20
 - d) Fertigen weiterer Schichten jeweils durch Wiederholen der Schritte b) und c), und
 - e) Trennen des Bauteils von der Badflüssigkeit.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei durch die Verwendung von verschiedenen Kombinationen aus Baumaterial und Badflüssigkeit Bauteile mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

25

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei durch die Verwendung von Farbstoffen oder Pigmenten in Baumaterial und/oder Badflüssigkeit Bauteile mit unterschiedlichen Farben erhalten werden.

30

25. Bauteil erhältlich nach einem in den Ansprüchen 20 bis 24 beschriebenen Verfahren.

26. Bauteil erhältlich aus einer der Kombinationen von Baumaterial und Badflüssigkeit entsprechend einem der Ansprüche 1-19.
- 5 27. Polymer mit verbesserter Hydrolysestabilität erhältlich aus der Reaktion eines Cyanacrylats der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$, einer Mischung aus Cyanacrylaten oder einer Mischung aus einem oder mehreren Cyanacrylat(en) mit weiteren anionisch polymerisierbaren Verbindungen, wobei der Rest R lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, cycloaliphatische oder olefinische Gruppen mit 1-10 C-Atomen, ein- oder mehrfach substituierte oder unsubstituierte Aromaten mit 6-18 C-Atomen und gesättigte, ungesättigte und aromatische 3- bis 7- 10 gliedrige heterocyclische Gruppen mit einem oder mehreren Heteroatom(en) unabhängig voneinander ausgewählt aus N, S, O und P, die mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein können, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus Halogen (F, Cl, Br, I), Hydroxy, Oxo, Cyano, C_{1-8} -Alkoxy, Amino, Mono- oder $\text{Di}(\text{C}_{1-8})$ alkylamino, 15 Nitro, Mercapto und $-\text{S}(\text{O})_n(\text{C}_{1-8})$ -Alkyl ($n = 0, 1, 2$) umfaßt, mit mindestens einem cyclischen Ester, cyclischen Anhydrid und/oder Epoxid in Gegenwart eines Initiators für die anionische Polymerisation.
- 20 28. Polymer nach Anspruch 27, wobei das Cyanacrylat ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Methylcyanacrylat, Ethylcyanacrylat, Butylcyanacrylat und 2-Methoxyethylcyanacrylat oder einer Kombination davon.
- 25 29. Polymer nach Anspruch 27 oder 28, wobei der cyclische Ester 3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion, das cyclische Anhydrid Maleinsäureanhydrid und das Epoxid Glycidylmethacrylat oder der Butandioldiglycidylether ist.
- 30 30. Verwendung einer Kombination aus Baumaterial und Badflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Herstellung von dreidimensionalen Bauteilen.
- 30 31. Verwendung einer Kombination aus Baumaterial und Badflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Herstellung von Bauteilen für Anwendungen im medizinischen Bereich.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/E 03/06858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C67/00 C08F222/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 26885 A (HOECHSMANN RAINER ;EDERER INGO (DE); GENERIS GMBH (DE)) 19 April 2001 (2001-04-19) cited in the application page 5, line 18 - line 24 page 11, line 20 - line 23	1,25,26
A	page 11, line 28 -page 12, line 1	2-24,30,31
A	WO 01 78968 A (JOHN HENDRIK ;MUELHAUPT ROLF (DE); ENVISION TECHNOLOGIES GMBH (DE)) 25 October 2001 (2001-10-25) cited in the application claims 1,8,13,14	1
A	EP 0 895 850 A (MICROMOD R P LTD) 10 February 1999 (1999-02-10) column 4, line 2 - line 34	2
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2003

Date of mailing of the international search report

04.12.03

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US93/06858

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 832 334 A (MELODY D ET AL) 27 August 1974 (1974-08-27) claim 1 ---	27-29
X	US 3 259 534 A (SHEARER JR NEWTON H ET AL) 5 July 1966 (1966-07-05) claim 1 ---	27-29
X	US 5 589 554 A (HIRAOKA SOICHIRO) 31 December 1996 (1996-12-31) column 3, line 27 - line 28; claim 1 ---	27-29
X	US 4 812 546 A (MEURER KURT P ET AL) 14 March 1989 (1989-03-14) claims 1,3 -----	27-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP03/06858

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

BEST AVAILABLE COPY

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-26, 30, 31

combination of a construction material and a bath liquid for producing constructional elements by rapid prototyping.

2. Claims 27-29

polymer with improved hydrolytic stability, produced out of a reaction of a cyanoacrylate with a cyclic ester, anhydride and/or epoxide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/E03/06858

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0126885	A	19-04-2001	DE 19948591 A1	19-04-2001
			AT 240204 T	15-05-2003
			AU 1135101 A	23-04-2001
			CA 2386616 A1	19-04-2001
			DE 60002750 D1	18-06-2003
			WO 0126885 A1	19-04-2001
			EP 1227926 A1	07-08-2002
			JP 2003511272 T	25-03-2003
WO 0178968	A	25-10-2001	DE 10018987 A1	31-10-2001
			AU 2003601 A	30-10-2001
			CN 1450953 T	22-10-2003
			WO 0178968 A1	25-10-2001
			EP 1274559 A1	15-01-2003
			US 2003090034 A1	15-05-2003
EP 0895850	A	10-02-1999	EP 0895850 A1	10-02-1999
			US 6153034 A	28-11-2000
US 3832334	A	27-08-1974	IE 34874 B1	03-09-1975
			AU 3780672 A	12-07-1973
			CA 949249 A1	11-06-1974
			DE 2201549 A1	02-08-1973
			FR 2121825 A1	25-08-1972
			GB 1365195 A	29-08-1974
			IT 948171 B	30-05-1973
			JP 52012737 B	09-04-1977
			NL 7200482 A ,B,	17-07-1972
			SE 393117 B	02-05-1977
			SU 574161 A3	25-09-1977
US 3259534	A	05-07-1966	BE 617624 A	
			FR 1321962 A	22-03-1963
			GB 1000665 A	11-08-1965
			NL 278404 A	
US 5589554	A	31-12-1996	JP 3334282 B2	15-10-2002
			JP 7082530 A	28-03-1995
US 4812546	A	14-03-1989	DE 3638387 A1	14-04-1988
			EP 0263353 A2	13-04-1988
			JP 63090519 A	21-04-1988

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06858

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C67/00 C08F222/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C C08F C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 26885 A (HOECHSMANN RAINER ;EDERER INGO (DE); GENERIS GMBH (DE)) 19. April 2001 (2001-04-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 18 - Zeile 24 Seite 11, Zeile 20 - Zeile 23	1,25,26
A	Seite 11, Zeile 28 -Seite 12, Zeile 1 ---	2-24,30, 31
A	WO 01 78968 A (JOHN HENDRIK ;MUELHAUPT ROLF (DE); ENVISION TECHNOLOGIES GMBH (DE)) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,8,13,14 ---	1
A	EP 0 895 850 A (MICROMOD R P LTD) 10. Februar 1999 (1999-02-10) Spalte 4, Zeile 2 - Zeile 34 ---	2
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

19. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.12.03

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 832 334 A (MELODY D ET AL) 27. August 1974 (1974-08-27) Anspruch 1 ---	27-29
X	US 3 259 534 A (SHEARER JR NEWTON H ET AL) 5. Juli 1966 (1966-07-05) Anspruch 1 ---	27-29
X	US 5 589 554 A (HIRAOKA SOICHIRO) 31. Dezember 1996 (1996-12-31) Spalte 3, Zeile 27 - Zeile 28; Anspruch 1 ---	27-29
X	US 4 812 546 A (MEURER KURT P ET AL) 14. März 1989 (1989-03-14) Ansprüche 1,3 -----	27-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06858

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-26,30,31

Kombination aus einem Baumaterial und einer Badflüssigkeit zur Herstellung von Bauteilen durch Rapid Prototyping

2. Ansprüche: 27-29

Polymer mit verbesserter Hydrolysestabilität aus der Reaktion eines Cyanacrylats mit einem cyclischen Ester, Anhydrid und/oder Epoxid

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06858

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0126885 A	19-04-2001	DE 19948591 A1 AT 240204 T AU 1135101 A CA 2386616 A1 DE 60002750 D1 WO 0126885 A1 EP 1227926 A1 JP 2003511272 T	19-04-2001 15-05-2003 23-04-2001 19-04-2001 18-06-2003 19-04-2001 07-08-2002 25-03-2003
WO 0178968 A	25-10-2001	DE 10018987 A1 AU 2003601 A CN 1450953 T WO 0178968 A1 EP 1274559 A1 US 2003090034 A1	31-10-2001 30-10-2001 22-10-2003 25-10-2001 15-01-2003 15-05-2003
EP 0895850 A	10-02-1999	EP 0895850 A1 US 6153034 A	10-02-1999 28-11-2000
US 3832334 A	27-08-1974	IE 34874 B1 AU 3780672 A CA 949249 A1 DE 2201549 A1 FR 2121825 A1 GB 1365195 A IT 948171 B JP 52012737 B NL 7200482 A ,B, SE 393117 B SU 574161 A3	03-09-1975 12-07-1973 11-06-1974 02-08-1973 25-08-1972 29-08-1974 30-05-1973 09-04-1977 17-07-1972 02-05-1977 25-09-1977
US 3259534 A	05-07-1966	BE 617624 A FR 1321962 A GB 1000665 A NL 278404 A	22-03-1963 11-08-1965
US 5589554 A	31-12-1996	JP 3334282 B2 JP 7082530 A	15-10-2002 28-03-1995
US 4812546 A	14-03-1989	DE 3638387 A1 EP 0263353 A2 JP 63090519 A	14-04-1988 13-04-1988 21-04-1988

BEST AVAILABLE COPY